Ueber den

Farbstoff der schwarzen Malve

(Althaea rosea.)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayr. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Rudolf Glan

aus Siegen.

Erlangen, 1892.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen unter Leitung des Herrn Hofrat Prof. Dr. Hilger durchgeführt.

Möge es mir gestattet sein, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Hofrat Prof. Dr. Hilger, für das Interesse und die Unterstützung, mit welchen er meine Arbeiten begleitete, meinen innigen Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die ersten Arbeiten über den Farbstoff der dunkel violetten Malvenblüten von Althaea rosea Cavan. (Malvaceae) erschienen im Bayr. Kunstgewerbeblatt Jahrg. 1818 und gingen vom Centralverwaltungsausschuss des kgl. Bayr. Polytechnischen Vereins aus.

Im Laufe der Jahre nahm die Kultur der Pflanze besonders in Mittelfranken eine so grosse Ausdehnung an, dass nach Angabe von Koenigs Waaren-Lexikon in manchen Jahren über 50000 Kilo Blüten versandt wurden, und zwar vorzugsweise nach Frankreich, England und der Türkei. Jedenfalls spricht diese Zahl für die grosse Bedeutung, welche der Anbau der Malve in damaliger Zeit für die Landwirtschaft jener Gegend hatte.

In Deutschland war nur die Verwendung der Malvenblüten zum Färben des Weines, sowie verschiedener kleiner Gegenstände, wie Handschuhe u. dgl. im Gebrauch.

Nach Mitteilung von Prof. R. Wagner Würzburg soll der Farbstoff damals in England als sogen. roter Indig zum Ersatze der Färberflechte im Grossen verwandt worden sein. Im Allgemeinen aber wusste man über die Anwendung des Malven-Farbstoffs im Ausland nur sehr wenig. Bei dem grossen Konsum an Blüten durch das Ausland erging man sich denn auch in allerlei Vermutungen über das Wesen des Farbstoffs und die Art seiner Verwendung im Auslande.

Man glaubte z. B., dass der Farbstoff im reinen Zustande an Güte und Echtheit dem Indigo nicht nachstehe und demselben ganz oder teilweise ersetzen könne.

In den sechziger Jahren wurde von den interessierten Kreisen Mittelfrankens den Chemikern vielfach Anregung gegeben, sich über diese Fragen zu orientieren. Die Bedeutung des Farbstoffs sollte durch eingehendere Arbeiten über seine Isolierung und Verwendbarkeit in der Technik in dieser Richtung auch für das Inland gehoben werden. Es erschienen in diesen Jahren umfangreiche Arbeiten hierüber. Unter Anderen haben sich damals J. A. Buchner und Elsner (Berlin) mit diesen Fragen beschäftigt, jedoch gelang es denselben nicht, den Farbstoff rein darzustellen.

Buchner erhielt schöne Lacke mit Alaun und Zinnsalz, fand aber, dass der Farbstoff weder allein noch mittelst verschiedener Beizen auf weisse Baumwolle appliciert, Beständigkeit besass. Die Versuche, welche Elsner im Interesse der Farbenfabrikation mit dem Farbstoff machte, beziehen sich vorzugsweise auf die Darstellung von Lackfarben. Er erhielt mit Lösungen verschiedener Metallsalze verschieden gefärbte Niederschläge (Lacke), teilweise auch verschiedene Färbungen ohne Niederschläge. Wollene, sowie baumwollene Gewebe, teils mit Alaun und Zinnsalz angebeizt, teils ungebeizt, oder teils warm, teils kalt mit der Farbstofflösung behandelt, nahmen blaugraue und grüne Farben an, welche sich aber selbst gegen Seifenwasser nicht echt zeigten.

Eine blaue Lackfarbe wurde von Elsner dargestellt durch Versetzen der Farbstofflösung mit Zinnsalzlösung und soviel Ammoniak, dass die Flüssigkeit schwach alkalisch reagierte, Auswaschen des Niederschlags und Trocknen an der Luft. Dieser Lack färbte sich dann, dem Sonnenlichte ausgesetzt, auf seiner Oberfläche deutlich violett rötlich. Bei der Behandlung dieses blauen Lackes mit stark verdünnter Salzsäure wurde diese herrlich violett rot gefärbt und nahm nach Zusatz von Alkohol eine rein indig blaue Färbung an. Der ungelöst gebliebene Lack besass nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft eine angenehm violette rote Farbe.

Aehnliche Versuche stellte E. Kopp an, welche unter Zugrundelegung eines Berichtes von Salvétat [1]) u. a. im polytechnischen Zentralblatt (1860 S. 1540) und in Dinglers polytechn. Journal (B. 158, Oktoberheft 1860 S. 59) mitgeteilt sind. E. Kopp fand, dass der Malvenfarbstoff durch Säuren karmoisinrot, durch Alkalien grün wird, ähnlich dem Farbstoff in den violetten Georgien, in den Blättern des Rotkohles und in den Veilchen.

Baumwolle mit Eisenbeize bekam in violett rotem Absud der Malvenblüten eine schwärzlich blaue bis schwarze Farbe, je nach der Stärke der Beize; mit Thonerdebeize eine schwach ins Violett ziehende blaue Farbe, mit Zinnsalzen ein bläuliches Violett; Wolle mit Zinnchlorid ein ziemlich dunkles Violett, mit Eisensalzen ein bläuliches Schwarz oder in Grau ziechnendes Blau, mit Thonerdesalzen ein in Grau oder ins Violett spielendes Blau, mit Antimonsalzen ein bräunliches Violett; mit Zinnsalzen gebeizte Seide nahm dadurch eine ziemlich schön violette Nüance an.

Nach Kopp sollen diese Farben der Luft und dem Lichte besser widerstehen, als die Camphecheholzfarben, aber mit der Zeit verschossen sie doch, und der Seife widerstanden sie kaum. Saures und alkalisch reagierendes Waschwasser ändert ebenfalls ihren Farbenton.

Es geht eben auch aus Kopp's Versuchen hervor, dass der Malvenfarbstoff ein sehr veränderlicher ist.

Um auf Grund chemischer Untersuchungen ein endgiltiges Urteil über den Wert des Farbstoffs zu erhalten, beauftragte schliesslich das Kgl. Bayr. Staatsministerium des Handels und der öffentlichen Arbeiten den Verwaltungsaussschuss des polytechnischen Vereins hiermit. Die diesbezüglichen Arbeiten wurden von mehreren Assistenten an den chemischen Instituten den Münchner Hochschulen ausgeführt.

Dieslben gelangten betreffs der Isolierung des reinen Farbstoffs ebenfalls zu keinem günstigen Resultate.

[1]) Bulletin de la Soc. encouragement Juin 1860 p. 332.

Ihre Arbeiten beschränkten sich vorzugsweise auf das Verhalten des Farbstoffs gegen Reagentien, Lösungsmittel und Gährung; ferner auf die Darstellung von Verbindungen des Farbstoffs mit Basen (Lacken) und Färbeversuche auf Baumwolle, tierische Wolle und Seide, welche mit verschiedenen Mordants gebeizt waren.

Solche aus Malvenfarbstoff dargestellte Farbenlacke fanden denn auch in Deutschland, namentlich in Bayern, in der Druckerei und Färberei Verwendung, wurden aber im Laufe der Zeit, wie die meisten Pflanzenfarbstoffe durch die Theerfarben verdrängt.

Litteratur:

Dinglers polytechn. Journal. B. CLI. p. 468.
Bulletins de la Societé d'encouragement. B. LVIII. p. 332.
Repertoire de chimie appliqué B. I. p. 340.
Bayr. Kunstgewerbeblatt 1861 p. 133.
Polytechnisch. Centralblatt 1860 p. 1540.
Polytechnisch. Notizblatt 1861 p. 26.

Das Verhalten des Farbstoffes gegen Reagentien.

Zur Orientierung über das Verhalten des Farbstoffs gegen Reagentien wurden aus den von Kelch- und Staubgefässen befreiten Blüten ein alkoholischer Auszug dargestellt, welcher für die folgenden Versuche mit Wasser verdünnt wurde.

Diese schön carmoisin bis violett rote Farbstofflösung zeichnete sich aus durch besonders grosse Empfindlichkeit bezüglich ihrer Exploration der Acidität und Alkalinität, und übertrifft hierin sogar den Lakmusfarbstoff.

A. Schiff (Florenz) erhielt mit ammoniakfreiem Anilin noch deutlich alkalische Reaction auf Malvenpapier, während Lackmuspapier unverändert bleibt. Die carmoisinbis violettrote Lösung des Farbstoffs geht auf Zusatz von Säuren in ein beständiges schönes Rot über. Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure und namentlich Arsensäure erhöhen die Intensität der Nuance. Ammoniak und Aetzalkalien geben blaugrüne bis grüne Färbungen, welche allmählich in gelbbraun übergehen. Erstere beiden Nuancen lassen sich durch Zusatz von genannten Säuren in die rote regenerieren. Die in gelbbraun übergegangene Farbstofflösung zeigt dieses Verhalten nur noch unvollkommen oder gar nicht; demnach scheint dieselbe das Pigment bereits zersetzt zu enthalten.

Es geben fernerhin:

Ammonium und Alkalicarbonate	unbeständige grüne Färbung (wie Amoniak und Aetzalkalien.)
Cyankalium	desgl.
neutrales Bleiacetat	blaue Färbung und gleichen Niederschlag.

basisches Bleiacetat	grüne Färbung u. Niederschlag.
Die Hydroxyde u. Carbonate der Erdalkalien	blaue bis grüne Niederschläge.
Die Oxyde u. Carbonate von Magnesium, Zink, sowie Thonerde	desgl.
Zinnchlorür	intensive Rotfärbung und Abscheidung roter Flocken beim Stehen.
Eisenchlorid	violette Färbung und Abscheidung violetter Flocken beim Stehen.
molybdänsaures Ammonium	violette Färbung.
Eisensulfat, Kupfersulfat Mercuronitrat	blaue Färbung, beim Stehen blaue Flocken abscheidend.
Durch Schütteln der Farbstofflösung mit Zinkstaub (Zn + Zn O)	blaue Färbung.
Natriumthiosulfat	nach längerem Stehen Entfärbung.
Quecksilberchlorid u. Silbernitrat	Trübung durch Reduktion der Metalle.
Fehlingsche Lösung beim Erwärmen	wird reduziert.

Oxydationsmittel, wie Halogene, Salpetersäure, Chromsäure, Wasserstoffsuperoxyd zerstören den Farbstoff. Ausführliche Untersuchungen und sehr charakteristische Reaktionen für den Nachweis von Malvenfarbstoff im Wein finden sich von Prof. Hilger [1]) im Archiv der Pharmacie (Bd. 9 H. 6 p. 481).

Letztere Untersuchungen sind von besonderer Bedeutung, da der Malvenfarbstoff als Surrogat des Weinfarbstoffs zur Zeit noch eine bedeutende Rolle spielt.

Verhalten des Farbstoffs gegen Lösungsmittel.

Zur Isolierung des Farbstoffs war es erforderlich, vorher das Verhalten desselben gegen Lösungsmittel näher kennen zu lernen.

[1]) Repert. f. Pharmacie Bd. 25 p. 431. Wiggers u. Husemann, 1875—76. A. Gautier, Archiv f. Pharm. 9. 501.

Als solche sind hervorzuheben, Wasser, Glycerin, Weingeist und Holzgeist. Die mit Glycerin erhaltenen Farbstofflösungen zeigten grössere Beständigkeit, als die übrigen.

Um grössere Mengen Farbstoffextract darzustellen, kamen vorerst nur die wässerigen, aethyl- und methylalkoholischen Auszüge in Betracht. Es wurden daher mit diesen Lösungsmitteln Versuche angestellt. — Bei der Extraction mit Wasser ging soviel Schleim, an dem die Malvaceen besonders reich sind, mit in die Auszüge, dass es unmöglich war, dieselben zu filtrieren. Auch liess sich der Schleim durch die gewöhnlichen Mittel nicht entfernen und vom Farbstoff trennen. Beim Versetzen des schleimigen, wässerigen Auszugs mit der entsprechenden Menge Alkohol von 96 Prozent fiel zwar der Schleim vollständig nieder, riss aber auch zugleich fast allen Farbstoff mit sich. Es war nicht möglich auf diese Weise auch nur geringe Mengen eines reinen Farbstoffs zu gewinnen.

Aus demselben Grunde lässt sich mittelst Alkohol oder Holzgeist nur eine beschränkte Menge Farbstoff aus den Blüten extrahieren, da die grossen Mengen Schleim nicht allen Farbstoff diesen Lösungsmitteln zugängig machen.

Trotz dieser unvollständigen Ausbeute schien die Darstellung einer grösseren Menge alkoholischen Extracts behufs Reindarstellung des Farbstoffs vor der Hand am zweckmässigsten.

Darstellung des Farbstoffs.

Das nötige Material an Blüten wurde von der Administration der „Weinlaube“ aus Klosterneuburg (bei Wien) in bester Qualität erworben. Die Blüten wurden möglichst von Kelch und Staubgefässen befreit, gut zerkleinert und zur Entfernung der in den Blüten enthaltenen Fette mit Petroleumäther extrahiert. Es gingen

hierbei nur geringe Spuren Chlorophyll in den Auszug über.

Die so behandelten Blüten wurden dann in einem grösseren Extractions-Apparat nach Soxleth'schen Prinzip mit einem Gemisch von Aethyl- und Methylalkohol extrahiert.

Es kam diese Mischung zur Verwendung, weil Methylalkohol für die Extraction des Farbstoffs besonders geeignet erschien. Die intensiv violett roten Auszüge wurden durch Abdestillieren von dem Alkohol befreit.

Der dünnflüssige Destillationsrückstand konnte auf Glasplatten bei 60 ° C. getrocknet werden, wobei sich dasselbe stark aufblähte und beim Erkalten als spröde, glänzende, dunkelrote, sehr hygroskopische Lamellen ababstossen liess. Die Temperatur beim Trocknen überschritt 60 ° C. nicht.

Zur Reindarstellung des Farbstoffs wurden die so erhaltenen Massen in Wasser gelöst und der Farbstoff mit neutralem Bleiacetat als grüne Bleiverbindung gefällt. Nachdem der Niederschlag durch mehrmaliges Dekantieren und Auswaschen vom überschüssigen Bleiacetat und anderen Salzen befreit war, wurde er in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, wobei sich das gebildete Schwefelblei nach kurzer Zeit zu Boden setzte, während die überstehende Flüssigkeit durch den in Freiheit gesetzten Farbstoff eine blutrote Farbe angenommen hatte.

Das Filtrat wurde bei gelinder Wärme bis zur Trockne verdampft und der zurückbleibende Farbstoff in Alkohol von 98 % gelöst, filtriert und in viel Aether eingegossen, wodurch der reine Farbstoff in blassroten Flocken gefällt wurde. — Dieselben nahmen bei Berührung mit der Luft schnell eine dunklere Färbung an. Diese Ausscheidungen wurden auf einem Filter gesammelt, mit Aether ausgewaschen und bei ca. 60 ° C. getrocknet. (Ausbeute ca. 6 % vom Extract.)

Der so gewonnene Farbstoff stellt ein dunkelrotes an seiner Oberfläche glänzendes Pulver vor. Dasselbe war nicht mehr hygroskopisch und liess sich auf dem Platinblech vollständig verbrennen. Gegen Lösungsmittel zeigte es ein analoges Verhalten, wie das in den Blüten enthaltene Pigment. Seine alkoholische Lösung gab mit Ammoniak und Aetzalkalien noch die charakteristische Grünfärbung. Mit den übrigen Reagentien wurden im allgemeinen nur noch undeutliche und weniger intensive Färbungen erhalten, als bei den frischen alkoholischen Auszügen der Blumenblätter.

Der Farbstoff ist unlöslich in: Aether, Petroläther, Aceton, Chloroform, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Toluol.

Beim Erwärmen mit Feling'scher Lösung wurde Kupferoxydul abgeschieden.

Nachdem die Abwesenheit von Stickstoff konstatiert war, wurde zur Elementar-Analyse des Farbstoffs geschritten.

Dieselbe ergab folgende Zusammensetzung in Prozenten ausgedrückt.

I	II	III
C	C	C
48.52	48.61	48.17
H	H	H
6.23	6.31	5.98

Durchschnittszahl

C 48.43 % H 6.18 % O 45.39

Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf den Farbstoff in der Siedhitze.

Zur Abspaltung der im Farbstoffe entkaltenen Zuckerart, welche sich durch Reduktion der Feling'schen Lösung zu erkennen gab, wurde eine Quantität des alkohol. Extractes mit verdünnter 5 %iger Schwefelsäure behandelt. Es wurde so lange in einem Kolben am Rückflusskühler erhitzt, bis nach öfterem Ersatze der Schwefelsäure die restierende Masse keinen Zucker mehr abspaltete.

Die schwefelsauren Auszüge wurden filtriert, mit frisch gefälltem Baryumcarbonat neutralisiert und das Filtrat bei gelinder Wärme eingedampft. Der Rückstand wurde mit Methylalkohol mehrmals gut ausgekocht und die Filtrete langsam verdampft, worauf sich ein krystallinischer Zucker abschied. Die nur schwach gefärbte Lösung des Zuckers im Wasser lieferte beim Erwärmen im Dampfbade mit Fischers Reagens (2 Theile salzsaures Anilin und 3 Theile essigsaures Natron) eine Abscheidung von Phenylglycosazon in feinen gelben Nadeln, welche nach dem Umkrystallisieren einen konstanten Schmelzpunkt bei 204° C. zeigten, wodurch sich der Zucker als Dextrose zu erkennen gab.

Die beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäur erhaltene Flüssigkeit besass einen intensiven Furfurolgeruch, was Veranlassung gab einen Teil der Flüssigkeit abzudestillieren. Das Destillat zeigte reichlich Furfurolreaktion. 5 Tropfen farbloses Anilin und 2 Tropfen Salzsäure gaben karmoisinrote Färbung mit dem Destillate.

Phenol und Salzsäure erzeugten eine blauviolette Färbung. Bemerkenswert ist, dass auch bei der Bereitung von Garancin durch Kochen von Krapp mit Schwefelsäure Furfurol erhalten wird. [1])

Beim Erhitzen des Farbstoffs mit conc. Salpetersäure wurden Krystalle von Oxalsäure und Nitroprodukte, hauptsächlich Pikrinsäure (ebenfalls krystallisiert) erhalten.

Das beim Behandeln des allkoh. Extractes mit verdünnter Schwefelsäure zurückbleibende zuckerfreie Spaltungsprodukt gab mit Kaliumhydroxyd im Silbertiegel eine dunkel grüne Lösung, welche nach kurzer Zeit orangerot wurde.

Bei stärkerer Konzentration der Lösung im Dampfbade wurde die Farbe dunkler. Nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion fielen rote, Phlobaphen ähnliche Flocken aus, welche in Wasser und Aether unlöslich waren, sich aber in Ammoniak, Aetz-

[1]) Stenhouse Ann. Chem. 156. 197.

alkalien und Alkohol leicht mit orange brauner Farbe lösten.

Wurde die Zersetzung mit Alkalien energischer durchgeführt, so fielen beim Ansäuern der Schmelze entsprechend dunklere Flocken aus.

Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und nochmals mit Aetzkali geschmolzen und nach schwachem Ansäuern die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt.

Bei diesen Versuchen zeigte sich, dass die Einwirkung von schmelzendem Kali zuerst Brenzcatechin, dann später Phloroglucin entstehen lassen, indem nach Zersetzung der Kalischmelzen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether die Verdunstungsrückstände der ätherischen Lösungen zuerst mit Eisenchlorid grüne Färbungen zeigten, dann später violette Färbung, ebenso die Phloroglucinreaktion mit Anilinnitrate Kaliumnitrate zeigten.

Verhalten der concentrierteren Schwefelsäure gegen den Farbstoff.

Bei der Isolierung des Farbstoffs aus dem alkoholischen Auszuge auf beschriebene Weise konnte die Ausbeute, wie bereits erörtert, nur eine beschränkte sein. Auch zeigte der erhaltene reine Farbstoff nicht mehr ein so einheitliches Verhalten gegen Reagentien wie ein frischer alkoholischer Auszug der Blüten. Weitere Versuche über eine zweckmässige Extraction des Farbstoffs aus den Blüthen führte zu concentrierterer Schwefelsäure (18—20 %), welche leicht den Farbstoff in der Kälte löst, frei von Schleim, eine Lösung herstellt, welche nach Neutralisation mit einer Basis den Farbstoff wieder frei macht.

So entsteht durch allmähliches Beifügen von Ammoniak, fixen Alkalien, Kaliumcarbonat zuerst bei schwach saurer Reaktion violette, bei neutraler Reaktion blaue, bei schwach alkalischer grüne Färbungen.

Die Kaliumverbindung des Farbstoffs.

Beim Neutralisieren der intensiv carmoisin rothen schwefelsauren Auszüge der Blüten mit Kalilauge, wobei die entstehende blaue Nuance als Indicator dienen kann, entsteht eine Kaliumverbindung des Farbstoffs. Dieselbe ist Ursache der blauen Färbung der neutralen Flüssigkeit. Beim Stehen scheidet letztere die Kaliumverbindung in schönen ultramarin blauen Flocken ab. Dieselben wurden durch Auswaschen auf dem Filter von Kaliumsulfat und sonstigen Beimengungen befreit.

Es wurde der Versuch mit grösseren Mengen ausgeführt und der erhaltene blaue Farbstoff bei 70° C. getrocknet. Nach dem Trocknen hatte er auf der Oberfläche einen kupferroten Metallschimmer angenommen. Diese Ausscheidungen sind vollkommen frei von Schwefel, wodurch die Nichtexistenz einer Sulfosäure bewiesen ist. Beim Glühen auf dem Platinblech hinterblieb ein weisser Rückstand von kohlensaurem Kali. Eine abgewogene Menge der Kaliumverbindung hinterliess beim Glühen im Platintiegel

$$11.15\,\% \; K_2CO_3 = 6.3\,\% \text{ Ka.}$$

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen in Prozenten.

I	II	III
C	C	C
48.28	48.16	48.52
H	H	H
5.70	5.60	5.61

Durchschnittszahl in Prozenten:

C 48.32 H 5.62 O 39.73 Ka 6.32.

Der Kohlenstoffgehalt der Kaliumverbindung entspricht dem des roten Farbstoffs. Es geht hieraus hervor, dass der durch Alkalien in die blaue Modifikation umgewandelte Farbstoff mit der betreffenden Base, im vorliegenden Falle mit dem Kalium, eine Verbindung bildet, wie wir dieses in ähnlicher Weise bereits vom Lackmusfarbstoff kennen.

Da das blaue Kaliumsalz des Malvenfarbenstoffs ein ganz analoges Verhalten zeigt, wie die in den Blüten fertig gebildeten violetten und blauen Farben, so kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass jene Nuancen in der Natur ebenfalls aus dem roten säureartigen Farbstoff durch Eintritt von Basen, anorganischen Salzen, gebildet werden. In den Malvenblüten scheinen die Kaliumsalze diese Rolle zu spielen, da die Asche der Malvenblüten einen auffallend hohen Gehalt an Kaliumcarbonat besitzt. Die Malvenblüten erscheinen anfangs rot und gehen erst allmählich durch vermehrte Aufnahme von Kalisalzen in die violette Nuance über.

Aehnliches Verhalten zeigen viele blaue und violette Farben von Blüten und Früchten.[1]) Eine Säure macht aus dem blauen Kalisalz den ursprünglichen Farbstoff wieder frei.

Wird das in den Blüten enthaltene violettrote Pigment aus seiner Lösung mit neutralem Bleiacetat gefällt und die blaugrüne Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff oder eine Säure zerlegt, so erhält man (wie bei der Darstellung des Farbstoffs aus dem alkohol. Extract ersichtlich) weder die ursprünglich violettrote Nuance des natürlichen Farbstoffs, noch die grüne Nuance der Bleiverbindung, sondern eine für den säureartigen Farbstoff charakteristische weinrote Farbe. (Spectraltafel II. 10.)

Obwohl Fremy und Cloez bereits die säureartige Natur dieses roten Farbstoffs erkannten, hielten sie denselben für ein Derivat des blauen Blumenfarbstoffs, des nach ihnen benannten Cyanins.

Verbindungen des Farbstoffs mit anderen Basen.

Die Carbonate der Erdalkalien, von Zink und Magnesium, ferner Thonerde lassen sich durch Neutralisation der schwefelsauren Auszüge in ähnlicher Weise wie die Aetzalkalien zur Darstellung von Farbstoffverbindungen verwenden.

[1]) Hansen, Farbstoffe der Blüten und Früchte.

Die Carbonate von Baryum und Calcium, welche unlösliche Sulfate geben, eignen sich weniger zur Darstellung solcher Verbindungen, da die ausfallenden Sulfate sehr viel Farbstoff mit sich reissen.

Beim Neutralisieren des schwefelsauren Auszugs mit kohlensaurem Natron in gelinder Wärme wird der Farbstoff vollständig ausgeschieden, so dass die Flüssigkeit nach Absetzen der Farbstoffflocken farblos erscheint.

Die Einwirkung concentrierter Schwefelsäure auf den Farbstoff.

Die grosse Beständigkeit, welche der Malvenfarbstoff gegen concentr. Schwefelsäure zeigt, gab Veranlassung, die Einwirkung derselben näher zu beobachten. Es wurde zu diesem Zwecke eine kleine Menge reinen Farbstoffs in concentr. Schwefelsäure gelöst, einen Augenblick gelinde erwärmt und dann in Wasser gegossen.

Das Ergebnis war ein überraschendes, da der Farbstoff sein Lösungsverhältnis gegen Wasser geändert hatte und sich in schönen roten Flocken abschied.

Dieselben waren in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich und zeigten im übrigen noch alle Eigenschaften wie der natürliche Farbstoff.

Bei Wiederholung dieses Versuches in grösserem Massstabe wurden die Malvenblüten direkt mit 30%iger Schwefelsäure unter Erwärmen im Dampfbade extrahiert. Die erhaltenen intensiv fuchsinrot gefärbten Auszüge wurden durch Asbest filtriert und durch Eindampfen oder Zusatz concentr. Säure soweit concentriert, bis eine Probe in Wasser eingetragen, den Farbstoff in roten Flocken abschied. Alsdann konnte der gesamte Farbstoff mit Wasser gefällt werden. Auf dem Asbestfilter blieb eine grosse Menge Kaliumsulfat zurück.

Nach dem Absetzen des ausgefällten Farbstoffs konnte derselbe durch öfteres Dekantieren und Auswaschen von der anhaftenden Säure und den beigemengten Salzen gereinigt werden.

Um einen vollständig aschenfreien Farbstoff zu erhalten, wurde ein Teil des Farbstoffs längere Zeit sorgfältig ausgewaschen, getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt.

Der so gereinigte und getrocknete Farbstoff wurde für die Elementar-Analyse separiert.

Die übrige Menge des gefällten Farbstoffs wurde nach hinreichendem Auswaschen mit destilliertem Wasser ohne Nachteil bei 80° C getrocknet. Nach dem Trocknen hatte derselbe auf seiner Oberfläche einen cantharidenähnlich glänzenden grünen Schimmer angenommen. Unter dem Mikroskope zeigte er sich in Gruppen kleiner gleichgrosser Körnchen von einheitlichem Aussehen.

Eine deutliche krystallinische Struktur konnte nicht wahrgenommen werden. Die Elementar-Analyse ergab folgende Zahlen in Prozenten ausgedrückt:

I	II	III
C	C	C
54.32	54.51	54.55
H	H	H
5.62	5.84	5.77.

Bei Vergleichung dieser Zahlen mit denjenigen, welche bei der Elementar-Analyse des ersten aus alkoholischem Extract dargestellten Farbstoffs erhalten wurden, ergiebt sich eine bedeutende Zunahme von Kohlenstoff und eine Abnahme des Wasser- und Sauerstoffs in dem zweiten mit Schwefelsäure behandelten Farbstoff.

Vergleichende Durchschnittszahlen:

Farbstoff I

C	H	O
48.43 %	6.18 %	45.39 %

Farbstoff II

C	H	O
54.46 %	5.81 %	39.37 %

Kohlenstoffzunahme = 6.03 %
Wasserstoffabnahme = 0.37 %
Sauerstoffabnahme = 6.02 %

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Farbstoff bei beschriebener Behandlung scheint demnach eine wasserentziehende zu sein.

Spaltungs- und Zersetzungsprodukte dieses Farbsoffs.

A. Abspaltung von Zucker.

Da der Farbstoff beim Erwärmen mit Fehling'scher Lösung noch Kupferoxydul abschied, wurde durch Behandeln des Farbstoffs mit dreiprozentiger Schwefelsäure unter Erwärmen und öfterem Ersatze der Schwefelsäure am Rückflusskühler sämtlicher Zucker abgespalten. Die Filtrate wurden in ähnlicher Weise wie bei der Bestimmung des Zuckers im alkoholischen Extract mit Baryumcarbonat neutralisiert, das Filtrat eingedampft, und der Rückstand mit Methylalkohol mehrmals ausgekocht.

Beim Verdampfen des letzteren blieben gut ausgebildete Krystalle des Zuckers zurück. Derselbe wurde als Dextrose erkannt, da seine Phenyl-Hydrazinverbindung einen Schmelzpunkt von 204° C hatte, auch die übrigen Reaktionen, Gährungserscheinung u. s. w. damit übereinstimmten.

B. Spaltungsprodukte neben Zucker.

Die mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Auszüge wurden vor und nach dem Neutralisieren durch Baryumcarbonat mit Aether gut ausgeschüttelt.

Im ersteren Falle hinterliess der Aether nach dem Verdampfen einen gelben, angenehm aromatisch riechenden Rückstand. Derselbe war in Alkokol, Aether und beim Erwärmen auch in Wasser vollständig löslich. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung wurden concentrische Gruppen kleiner prismatischer Nadeln erhalten, welche sich durch Reaktionen als Brenzcatechin zu erkennen gaben.

Mit Natriumcarbonat wurde die Lösung des krystallinischen Rückstandes intensiv grün, mit Eisenchlorid grün,

nach Zusatz von wenig Ammoniak violett, mit Bleiacetat weiss. Bei vorsichtigem Erhizen konnten die Nadeln im Rohr sublimiert werden.

Im zweiten Falle hinterliess der Aether beim Verdunsten einen fast farblosen Rückstand, welcher ein starkes angenehmes, vanille ähnliches, Aroma besass. Mit Eisenchlorid wurde keine Färbung erhalten. Wegen Mangel an Substanz konnte dieser Körper leider nicht näher untersucht werden.

Der mit Aetzkali bis zur ruhigen gleichmässigen Masse auf freiem Feuer in einer Silberschale erhitzte Farbstoff lieferte nach dem Zersetzen der Schmelze mit Schwefelsäure und Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether Protocatechusäure.

Dieselbe wurde durch folgende Reaktion sehr deutlich nachgewiesen:

Eine wässerige Lösung gab mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung, welche nach Zusatz von sehr verdünnter Sodalösung eine intensiv blaue Färbung annahm, die allmählich schichtenweise in Rot überging und eine Zeit lang beständig war.

Einführung von Acetylgruppen in den Farbstoff.

Die nach Abspaltung des Zuckers zurückbleibende Substanz wurde getrocknet, gepulvert und dann mit Essigsäureanhydrit und entwässertem essigsaurem Natron im Oelbade am Rückflusskühler ungefähr 6 Stunden im gelinden Sieden erhalten.

Der in Lösung gegangene Teil wurde darauf in Wasser eingetragen, worauf er sich in dunkelbraunen Flocken abschied.

Dieselben wurden durch längeres Auswaschen gereinigt und bei 100° C getrocknet.

Die erhaltene Masse zeigte unter dem Mikroskope amorphe Beschaffenheit, welche grünes Licht durchliessen.

Die Elementar-Analyse ergab folgende Zahlen in Prozenten.

C	H	O
63.22	6.52	30.26

Eine abgewogene Menge des acetylierten Farbstoffs wurde mit Kalilauge verseift und darauf mit Phosphorsäure angesäuert, wodurch die Acetylgruppen wieder abgespalten wurden. Die freie Essigsäure wurde aus einem Fraktionierkolben abdestilliert.

Die Neutralisation des Destillates verlangte bei einer abgewogenen Menge von

0.408 = 22 cc. $^1/_{10}$ Normalkalilauge
= 0.132 Essigsäure
= 0.0946 Acetyl
= 23.18 % Acetyl.

Bei Vergleichung des Resultats der Elementar-Analyse mit der erhaltenen Prozentzahl des Acetylgehaltes ist ersichtlich, dass ausser dem Eintritt von Acetylgruppen noch andere Veränderungen im Molekül des Farbkörpers vorgegangen sind, denn die starke Zunahme des Kohlenstoffs steht in keinem Verhältnis zu dem Eintritt der Acetylgruppen.

Das optische Verhalten des Farbstoffs.

Es wurden zur Darstellung einer alkoholischen Farbstofflösung sorgfältig von Kelch und Staubgefässen befreite Blumenblätter verwendet.

Die mit dieser Lösung erhaltenen Spectra waren folgendermassen charakterisiert.

	Beschaffenheit der Lösung	Spectrum
1	carmoisinrote alkoholische Lösung A	einseitige Absorption nach Rechts zwischen B u. D beginnend.
2	Lösung A + $H_2 SO_4$	einseitige Absorption nach Rechts hinter D beginnend.

	Beschaffenheit der Lösung	Spectrum
3	Lösung A durch Alkalien in die grüne Modification übergeführt und mit SO_4H_2 regeneriert	gleiches Specktrum wie 2, aber erst bei F vollständige Absorption.
4	Lösung A + NH_3 violett!	gleichlange vor D beg. Absorption, wie 2 und 3 schwächer werdend bei G.
5	Lösung A + NH_3 blaugrün	breites Absorptionsband von A bis hinter D und allmähliche bei F beginnende Endabsorption.
6	Lösung A + NH_3 grün	gleiches Absorptionsband, wie 5, Endabsorption zwischen F u. G beginnend.
7	Lösung A + NH_3 gelbbraun	schwaches, verwaschenes Absorptionsband hinter D bis vor E. Endabsorption zwischen F u. G beginnend.
8	Lösung A + $Fe\,Cl_3$ violett	Absorption im äussersten Rot (bis 10) und breites Band von B bis nahe an E.
9	Lösung A + $Cu\,SO_4$ blau	breites Absorptionsband von C bis hinter E sich ausdehnend.
10	Weinrote Lösung, erhalten durch Zersetzung des grünen Bleilacks mit Schwefelwasserstoff.	Absorption hinter C beginnend bis vor E, dann verwaschen. Endabsorption von F an.
11	Lösung des reinen Farbstoffs I	Endabsorption nach Rechts bei D beginnend.
12	Der mit $H_2\,SO_4$ behandelte Farbstoff II alkoholische Lösung B carmoisinrot.	Einseitige Endabsorption hinter C beginnend mit schwächerer Absorption hinter F.

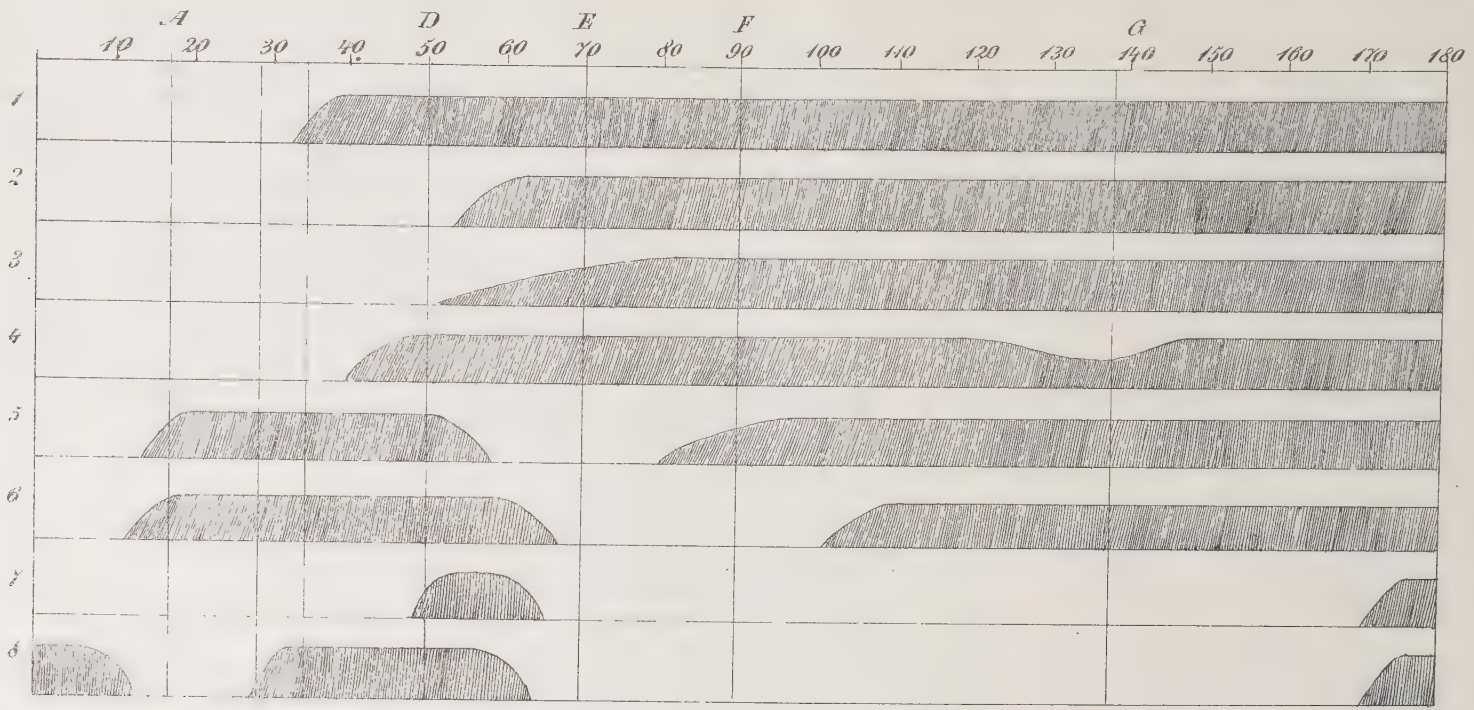
	Beschaffenheit der Lösung	Spectrum
13	Lösung B + NH_3 violett	Absorptionsband bei C beginnend, vor E abfallend.
14	Lösung B + NH_3 blau	gleiches Band, wie 13 schwache Endabsorption.
15	Lösung B + NH_3 grün	schmales, aber sehr intensives Absorptionsband bei A 10—20. Zweites Band bei D (43—65). Endabsorption zwischen G u. H beginnend.
16	Lösung B + NH_3 gelbbraun	einseitige Absorption nach Rechts zwischen F und G beginnend.

Anmerkung:

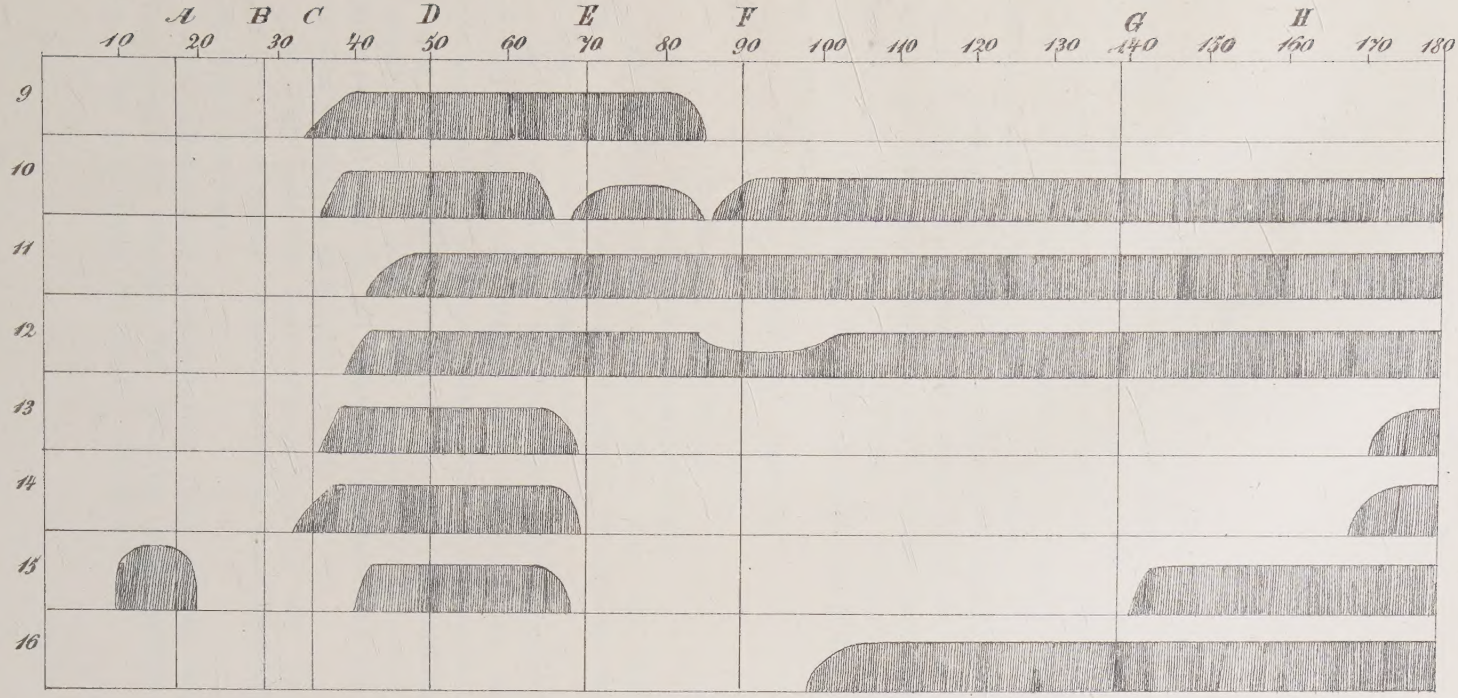
„Die Stärke der Absorption wird durch die Ordinate, beziehungsweise die Curven angedeutet. Die Länge der Absorptionsbänder bezogen auf die Frauenhofer'schen Linien wird durch die Position auf der Abscisse angegeben.

Die D Linie war auf 50 in der Scala eingestellt."

Tafel I


A
D
E
F
G
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
1
2
3
4
5
6
7
8

Tafel II


A
B
C
D
E
F
G
H
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
9
10
11
12
13
14
15
16

Rückblick.

1. Der Farbstoff der Malvenblüten gibt mit Säuren eine rote, bei der Neutralisation mit Basen eine blaue und mit überschüssigen Basen eine grüne Färbung. Oxydationsmittel zersetzen den Farbstoff vollständig. Reductionsmittel entfärben denselben, doch kann er durch Sauerstoffaufnahme noch regeneriert werden.

2. Lösungsmittel des Farbstoffes sind Glycerin, Alkohol, Metylalkohol, Wasser. Die Darstellung des Farbstoffs nach dem oben beschriebenen Verfahren durch Behandeln mit Schwefelsäure und Fällen in Wasser kann wenigstens in technischer Hinsicht aus folgenden Gründen für vorteilhaft gelten:

a) Fasst vollständige Ausbeute.
b) Beständigkeit der Nuance.
c) Einfachere Darstellung.
d) Wohlfeileres Extractionsmittel.

Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass der nach diesem Verfahren dargestellte Farbstoff im Grossen geeignete Verwendung finden kann.

3. Die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf den Farbstoff der Malve liefert Dextrose und ein Spaltungsprodukt, welches Acetylgruppen aufzunehmen vermag, mit Alkalien Brenzcatechin, zuletzt reichlich Protocatechusäure liefert. Der Farbstoff hat Glycosidcharakter und darf als mit Dextrose combiniertes Protocatechusäurederivat aufgefasst werden.

4. Die optischen Untersuchungen geben zum Teil sehr charakteristische Absorptionsspectra des Farbstoffs und seiner Derivate.

Mit zunehmender Concentration einer Lösung des roten Farbstoffs schreitet die einseitige Endabsorption von rechts nach links vor bis C. (Tafel I 1)

Die mit Schwefelsäure behandelten Farbstofflösungen zeigen die gleiche, aber etwas kürzere Endabsorption.

In der mit Alkalien in die grüne Nuance übergeführten Farbstofflösung tritt nach Regeneration durch Säure die Absorption noch weiter zurück. Es wird bereits orange und grünes Licht durchgelassen, ein Beweis, dass die grünen Nuancen bereits einen Teil des Farbstoffs zersetzt enthalten. Die blauen Nuancen (Tafel II 9. 13. 14.) zeigen wenig Verschiedenheit unter einander. Sie besitzen ein breites Band zwischen C D E und ganz schwache Endabsorption nach Rechts. Die mit Cu SO_4 erhaltene intensive blaue Nuance (zuerst von Prof. Hilger angegeben) ist eine der besten Reaktionen zum Nachweis von Malvenfarbstoff, und ist daher auch das A Spectrum von Wichtigkeit. Ein besonders charakteristisches Absorptionsspectrum mit mehreren Bändern zeigt der mit Ammoniak in die grüne Modifikation übergeführte Farbstoff B (Tafel II 15.). Ein ähnliches Absorptionsspectrum konnte mit dem natürlichen Farbstoff der Blüten nach Zusatz von Ammoniak nicht erhalten werden.

Beide Lösungen zeigen indessen Dichroismus in dicken Schichten; im auffallenden Lichte erscheinen sie: grün, im durchfallenden: rot.

Bemerkenswert bleibt noch, dass die roten und blauen Nuancen der erhaltenen Farbstoffe anomale Dispersion des Lichtes besitzen.

Der getrocknete rote Farbstoff (B) zeigt an seiner Oberfläche eine seiner roten Nuance ungefähr complementäre glänzend grüne Färbung.

Die blaue Kaliumverbindung besitzt nach dem Trocknen ebenfalls eine entsprechende kupferrote Oberflächenfarbe.

Nach Kundt besitzt übrigens auch das Cyanin (Blumenblau) dieselbe anomale Lichtdispersion und wäre daher diese Uebereinstimmung ebenfalls ein Beitrag zum Beweise der Indentität beider Körper.